

Die Verdampfungswärme des Natriums und die Übergangswahrscheinlichkeit des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand auf Grund optischer Messungen.

Von **R. Ladenburg** und **R. Minkowski** in Breslau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1921.)

Die selektive Absorption von Spektrallinien kommt nach der klassischen Theorie dadurch zustande, daß bei Anwesenheit von N Molekülen (pro ccm) eine gewisse Zahl \mathfrak{N} von Dispersionselektronen in Mitschwingung gerät und die aufgenommene Energie allseitig ausstrahlt (Resonanz) bzw. durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen auf unbekannte Weise in Wärme umwandelt. Diese Umwandlung wird durch die Dämpfungskonstante ν' charakterisiert¹⁾, deren Größe die Breite der Absorptionslinie bestimmt. Quantitative Absorptionsmessungen können also die zwei Konstanten \mathfrak{N} [bzw. nach Voigt¹⁾ $g = \frac{4\pi e^2 \mathfrak{N}}{m}$] und ν' liefern [vgl. die wichtigen Untersuchungen Füchtbauers und seiner Mitarbeiter²⁾].

Quantentheoretisch kommt selektive Absorption durch Übergänge der Moleküle aus einem energieärmeren Zustand i in einen energiereicheren Zustand k zustande; nach Einstein³⁾ geht von den im Zustand i vorhandenen N_i Molekülen in einem Zeitelement Δt in den Zustand k eine gewisse durch einen Wahrscheinlichkeitsfaktor b_{ik} charakterisierte Anzahl über, die im übrigen proportional N_i , Δt und der auffallenden Intensität ist. Füchtbauer⁴⁾ hat gezeigt, wie man aus Absorptionsmessungen diesen Wahrscheinlichkeitsfaktor berechnen kann. Dieser Faktor tritt, wie man leicht sieht, an die Stelle des klassischen Faktors \mathfrak{N} . Man kann nun diese Überlegungen in zwei Richtungen fortsetzen⁵⁾: 1. Indem man die Ergebnisse der klassischen Theorie für den Verlauf der anomalen Dispersion und Magneto-

¹⁾ W. Voigt, *Magneto- und Elektrooptik*, Leipzig 1908.

²⁾ Chr. Füchtbauer, *Phys. ZS.* **12**, 722, 1911; Chr. Füchtbauer und C. Schell, ebenda **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, ebenda **14**, 1168, 1913; *Ann. d. Phys.* **43**, 96, 1914.

³⁾ A. Einstein, *Phys. ZS.* **18**, 121, 1917.

⁴⁾ Chr. Füchtbauer, *Phys. ZS.* **21**, 322, 1920.

⁵⁾ Vgl. R. Ladenburg, *ZS. f. Phys.* **4**, 451, 1921, i. f. zitiert als a. a. O.

rotation¹⁾ in der Umgebung isolierter Spektrallinien als richtig annimmt, kann man auch aus der Größe dieser Erscheinungen, die \mathfrak{N} liefern, jenen Wahrscheinlichkeitsfaktor berechnen. 2. Statt des Wahrscheinlichkeitsfaktors b_{ik} , der für die durch „Einstrahlung“ bewirkten Übergänge $i \rightarrow k$ charakteristisch ist, kann man vermöge einer von Einstein (a. a. O.) für das Strahlungsgleichgewicht abgeleiteten Beziehung die Wahrscheinlichkeit $a_{k \rightarrow i}$ der spontanen, mit Emission der Frequenz $\nu_{k \rightarrow i}$ verknüpften Rückgänge $k \rightarrow i$ einführen. Berechnet man die von $N = N_i + N_k + \dots$ Molekülen im Strahlungsgleichgewicht pro Sekunde absorbierte Energie A und bildet den Ausdruck $\frac{Am}{\pi e^2 \nu_{ik}^2}$,

wo u_{ik} die Strahlungsdichte der Frequenz ν_{ik} bedeutet²⁾, so ergibt sich³⁾, daß dieser experimentell bestimmbare Ausdruck in der klassischen Theorie gleich der Zahl \mathfrak{N} der Dispersionselektronen der betreffenden Frequenz (pro cem) ist und daß er andererseits quantentheoretisch folgenden Wert hat:

$$N_i h \nu_{ik} b_{ik} \frac{m}{\pi e^2} \quad (1a)$$

$$\text{bzw. } N_i \frac{g_k}{g_i} a_{ki} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{ik}^2}. \quad (1b)$$

Wir werden im folgenden die Abkürzung

$$\frac{3 m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{ik}^2} = \tau \quad (1c)$$

benutzen, da dieser Ausdruck bekanntlich die Abklingungszeit τ eines klassischen Resonators der Frequenz ν_{ik} ist.

Durch Einführung der Wahrscheinlichkeit a_{ki} für die spontanen Rückgänge tritt zwar noch das Verhältnis $\frac{g_k}{g_i}$ der zurzeit unbekannten statistischen Gewichte auf, andererseits läßt aber das Korrespondenzprinzip gewisse Schlüsse auf die Größe des Faktors a_{ki} für die verschiedenen Atombahnen zu, falls diese bekannt sind.

Die Beziehung (1a) zur Wahrscheinlichkeit b_{ik} gilt in jedem Fall (vgl. auch Fichtbauer, a. a. O.), indem b_{ik} den unter den Versuchsbedingungen gültigen Wert darstellt. Dagegen gilt die Beziehung (1b) zur Wahrscheinlichkeit a_{ki} der spontanen Übergänge $k \rightarrow i$ gemäß der Ableitung zunächst nur für das Strahlungsgleich-

¹⁾ W. Voigt, a. a. O.

²⁾ Dabei wird mit Bohr angenommen, daß die Spektrallinie ($k \rightarrow i$) zustande kommt durch Übergänge von Elektronen der Ladung e und der spezifischen Ladung e/m aus einer Bahn k in eine Bahn i .

³⁾ R. Ladenburg, a. a. O.

gewicht. Bei hohem Dampf- oder Gasdruck werden die Wahrscheinlichkeitsfaktoren vielleicht durch die Zusammenstöße beeinflusst, worüber noch Versuche im Gange sind. Bei den kürzlich in diesem Zusammenhang besprochenen Dispersionsversuchen an leuchtendem Wasserstoff¹⁾ werden die im Ausgangszustand der untersuchten Spektrallinien befindlichen Atome mit zweiquantigen Bahnen erst durch elektrische Entladungen geschaffen; ihre Zahl ist, wie die Versuche zeigen, durch die Stromdichte bestimmt, und diese tritt hier in gewissem Sinne an die Stelle der „Temperatur“; allerdings werden die Wahrscheinlichkeitsfaktoren vielleicht durch die elektrischen Felder der Entladung sekundär beeinflusst.

Die Aufgabe der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen²⁾ war die möglichst genaue absolute Bestimmung der \mathcal{N} -Werte der *D*-Linien bzw. der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsfaktoren für den Resonanzzustand des Natriums ($2p$), und zwar unter möglichst weitgehender Veränderung der Temperatur des gesättigten Dampfes. Die so erhaltene Abhängigkeit der \mathcal{N} -Werte von der Temperatur kann man als relative Dampfdruckkurve ansehen³⁾, wenn man der Theorie gemäß \mathcal{N} als proportional der Zahl N der vorhandenen Natriummoleküle annimmt; denn der Ausgangszustand i ist der Normalzustand ($1,5s$) des Natriumatoms, und N_i kann im untersuchten Temperaturgebiet praktisch gleich der Gesamtzahl N der Moleküle gesetzt werden⁴⁾.

Gemessen wurde die magnetische Drehung der Polarisationssebene in der unmittelbaren Umgebung der *D*-Linien. Apparate und Versuchsanordnung sind im Prinzip in der auf Veranlassung des einen von uns (Ladenburg) im hiesigen Institut ausgeführten Dissertation von H. Senftleben⁵⁾ beschrieben. Während aber dort gefärbte Flammen untersucht wurden, befand sich hier der Natriumdampf in verschlossenen luftleeren Glasröhrchen in einem großen, auf konstanter Temperatur ($\pm 0,1^\circ$) gehaltenen elektrischen Ofen, ähnlich wie bei Füchtbauers Absorptionsmessungen (l. c.). Besonderer Wert wurde auf die genaue Kenntnis und Konstanz der Temperatur und die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Auflösung, von Verunreinigungen des Dampfes u. a. gelegt. Man mißt auf der photographischen Platte die im Abstand δ vom Linienschwerpunkt durch ein bestimmtes Magnetfeld hervorgerufene Drehung χ der Polarisationssebene mittels

¹⁾ Vgl. R. Ladenburg, a. a. O.

²⁾ Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung, Meßmethoden, Fehlerquellen usw. wird R. Minkowski in den Annalen veröffentlichen.

³⁾ Vgl. auch Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, ZS. f. Phys. 4, 334, 1921.

⁴⁾ Vgl. Ladenburg, a. a. O., S. 454.

⁵⁾ H. Senftleben, Ann. d. Phys. 47, 949, 1915; Diss. Breslau 1915.

Nicolscher Prismen und Savartscher Platte. Bei einem Feld von 1200 Gauß variierte im untersuchten Temperaturintervall δ zwischen 0,6 und 4,3 Å und χ zwischen 10^0 und 360^0 . Aus diesen Messungen berechnet sich nach der klassischen Dispersionstheorie bei normalem Zeemaneffekt

$$\varrho = 4\pi N e^2/m = \chi \mu^2 \frac{8c}{e/m \cdot H \cdot l}, \quad (2)$$

wobei $\mu = \delta \frac{2\pi c}{\lambda^2}$, H die Feldstärke und l die Schichtdicke ist.

Diese Beziehung gilt unter den Voraussetzungen $\nu' \ll 4\mu^2$ und $H^2 \ll \left(\frac{2\mu}{e/m}\right)^2$, die bei den Versuchen erfüllt waren (vgl. S. 158). Wegen der Anomalie des Zeemaneffektes an den D -Linien tritt nach der Kopplungstheorie von Voigt für D_1 der Faktor $4/3$, für D_2 der Faktor $14/12$ in den Nenner der Gleichung (2). [Wegen Einzelheiten sowie wegen Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der D -Linien sei auf die ausführliche Arbeit von Minkowski verwiesen. Der Wert $14/12$ bei D_2 ergibt sich, wenn man für das Intensitätsverhältnis der inneren und äußeren Komponenten des Quadruplets den von Hansen¹⁾ geschätzten Wert 3:1 benutzt; bei einem Verhältnis 2:1 lautet der Faktor $11/9$, bei 4:1 lautet er $17/15$. Für den Faktor $14/12$ spricht, daß sich mit ihm aus den vorliegenden Messungen das Verhältnis $\varrho_{D_2}:\varrho_{D_1}$ im Mittel zu 2,03 ergibt, in Übereinstimmung mit zahlreichen auf anderen Wegen ausgeführten Bestimmungen dieses Verhältnisses.] Bei den zurzeit vorliegenden Messungen wurde die Temperatur von 509 bis 695° abs. variiert, was einer Veränderung von ϱ im Verhältnis 1:500 entspricht. Um zu entscheiden, ob die hier gemessene Größe denselben Wert hat, der im Strahlungsgleichgewicht herrschen würde (vgl. auch S. 154), diene folgender Versuch. Das Licht der Bogenlampe durchsetzte vor Eintritt in das Versuchsrohr ein zweites Natriumdampfrohr; dadurch wurde praktisch alles absorbierbare D -Licht entfernt und infolgedessen für diesen Wellenlängenbereich Strahlungsgleichgewicht der Versuchstemperatur hergestellt. Der außerhalb der Linien gemessene Effekt blieb, wie erwartet, quantitativ unverändert, so daß die für das Strahlungsgleichgewicht abgeleiteten Formeln auch unter den Bedingungen des Experimentes Gültigkeit behalten.

Ergebnisse. Das unmittelbare Ergebnis der Messungen ist in Fig. 1 dargestellt, wo die Werte von $\log \varrho_2$ (d. h. für die kurzwellige Linie D_2) und $\log \varrho_1$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ eingetragen sind (vgl. auch

¹⁾ H. M. Hansen, Ann. d. Phys. **43**, 169, 1914, speziell S. 195.

Tabelle 1). Die Werte genügen innerhalb der Meßgenauigkeit (6 bis 10 Proz. in ϱ) den Gleichungen

$$\log \varrho_2 = -\frac{5130}{T} + 32,66,$$

$$\log \varrho_1 = -\frac{5130}{T} + 32,36,$$

d. h. die Logarithmen von ϱ ändern sich der Erwartung entsprechend (s. o.), ebenso wie Dampfdrucke linear mit der reziproken Temperatur.

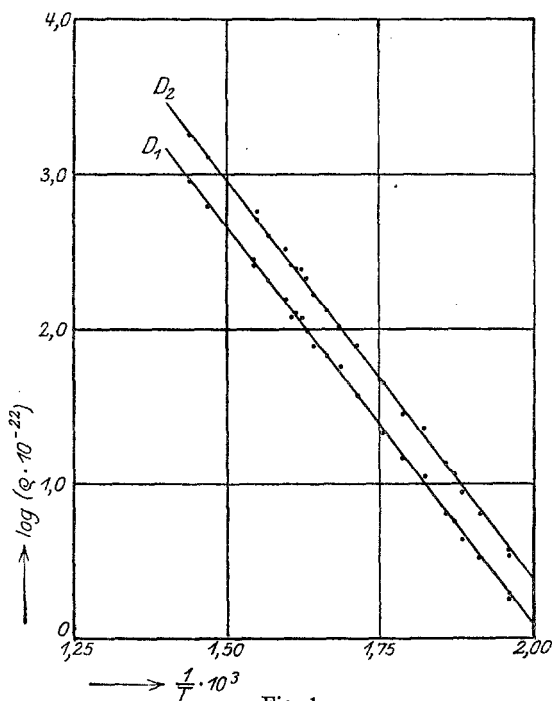


Fig. 1.

Die Genauigkeit des Proportionalitätsfaktors ist 1 bis 2 Proz., die der additiven Konstante 5 Einheiten der letzten Dezimale. Zugleich ergibt sich, wie schon erwähnt, das Verhältnis $\varrho_2:\varrho_1$ zu 2,03 unabhängig von der Temperatur. Die photographische Aufnahme der Absorptionslinien (ohne Nicols und Savartsche Platte) ergab bei den Temperaturen 620° bzw. 687° abs. als „Linienbreite“ von D_2 die Werte 0,85 bzw. 3,8 Å. Hieraus läßt sich unter Benutzung der erhaltenen ϱ Werte nach der klassischen Dispersionstheorie¹⁾ ν' der

¹⁾ Vgl. W. Voigt, *Magneto-Elektrooptik* 1908, S. 140. Auf Grund des Dopplereffektes allein wäre die Linienbreite von D_2 bei der höchsten Temperatur nur 0,1 bis 0,2 Å.

Größenordnung nach berechnen¹⁾. Es ergab sich $1,2 \cdot 10^7$ bzw. $4,3 \cdot 10^7$. (Aus der Lorentzischen Theorie der Stoßdämpfung folgt hieraus für den „Wirkungsradius“ der Natriummoleküle etwa 1×10^{-7} .) Bei Benutzung dieser Werte für ν' und aus der angegebenen Feldstärke ergibt sich, daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung (2) vollständig erfüllt waren.

Tabelle 1.

T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$Q_1 \cdot 10^{-22}$	$Q_2 \cdot 10^{-22}$	$p = \frac{(Q_1 + Q_2) T}{3,08 \cdot 10^{28}}$	$\log p T^{1,178}$
509,4	1,9631	1,90	3,62	0,000 913	0,152
522,3	1,9146	3,34	6,43	0,001 66	0,425
530,3	1,8857	4,40	8,85	0,002 28	0,570
534,3	1,8716	5,80	11,60	0,003 02	0,696
538,0	1,8587	6,54	13,8	0,003 56	0,770
548,1	1,8245	11,20	22,9	0,006 06	1,012
559,5	1,7873	15,0	28,2	0,007 85	1,135
569,9	1,7547	21,5	44,2	0,012 2	1,334
583,6	1,7135	37,3	77,1	0,021 7	1,598
593,2	1,6858	56,9	115	0,033 2	1,791
601,1	1,6636	66,2	132	0,038 7	1,864
608,4	1,6437	77,1	156	0,046 0	1,945
613,0	1,6313	95,6	213	0,061 3	2,074
615,5	1,6247	117	241	0,071 5	2,143
619,5	1,6142	127	243	0,074 3	2,163
622,9	1,6054	119	258	0,076 3	2,177
628,1	1,5921	156	331	0,099 0	2,294
637,7	1,5681	200	398	0,124 0	2,400
648,5	1,5420	268	542	0,171 5	2,549
680,4	1,4697	600	1240	0,407	2,949
694,5	1,4399	911	1810	0,613	3,138

Tabelle 2.

Autor	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	p	$\log p T^{1,178}$
Hackspill 1912	623	1,6051	0,08	2,198
	628	1,5924	0,12	2,378
	663	1,5048	0,21	2,649
	670	1,4926	0,26	2,747
v. Wartenberg 1914	717	1,3947	0,56	3,115
	746	1,3405	2,01	3,690
	773	1,2937	3,59	3,960
Zisch 1921	813	1,2300	7,90	4,329
	838	1,1933	12,41	4,540

¹⁾ Eine genaue Ausphotometrierung der Linien hätte wegen der starken „Geister“ des verwendeten Gitters auch nur ungenaue Werte gegeben.

Vergleich mit den Dampfdruckmessungen. Setzt man (vgl. S. 155) $\mathfrak{N} = x \cdot N$, wo x ein zunächst unbekannter Faktor ist, so folgt

$$\mathfrak{N} = \frac{q}{4\pi e^2/m} = x \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot N_0,$$

wo p der Dampfdruck des Natriums in mm Hg bei der Temperatur T und $N_0 = 2,71 \cdot 10^{19}$ ist, also

$$x \cdot p = \frac{qm \cdot T \cdot 760}{4\pi e^2 \cdot 273} = \frac{q \cdot T}{3,08 \cdot 10^{28}}.$$

Im folgenden wird dieser Ausdruck $x \cdot p = p$ gesetzt. Außerdem wird versuchsweise mit der Summe $\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2$ gerechnet werden.

Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergibt ¹⁾

$$\log p = -\frac{l'_0}{4,571 T} - \frac{(\bar{C}_k - C_p)}{R} \log T + B.$$

Dabei ist angenommen, daß die Verdampfungswärme l im betrachteten Temperaturintervall darstellbar ist durch die lineare Funktion

$$l = l'_0 - (\bar{C}_k - C_p) T.$$

\bar{C}_k ist die in dem Temperaturintervall als konstant angenommene spezifische Wärme des Kondensats, für die nach den vorliegenden Messungen ²⁾ 7,30 gesetzt ist, $C_p = 4,965$ die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck, also $\frac{\bar{C}_k - C_p}{R} = 1,178$. Also wird

$$\log p \cdot T^{1,178} = \log p \cdot T^{1,178} + \log x = -\frac{l'_0}{4,571 T} + B + \log x.$$

In Tabelle 1 finden sich die Werte von T , $\frac{1}{T}$, q_1 , q_2 , $p = \frac{(q_1 + q_2) \cdot T}{3,08 \cdot 10^{28}}$ und $\log p \cdot T^{1,178}$. In Fig. 2 sind die Werte von $\log (p \cdot T^{1,178})$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ durch kleine Kreise dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Gerade

$$\log p \cdot T^{1,178} = -\frac{26005}{4,571 T} + 11,333.$$

Die Genauigkeit, mit der die gemessenen Werte auf dieser Geraden liegen, spricht für unsere Annahme (s. o.), daß hier eine Dampfdruckkurve vorliegt.

¹⁾ Vgl. für das Folgende z. B. W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 162.

Die Gerade ist über den untersuchten Meßbereich hinaus verlängert (gestrichelt gezeichnet), um sie mit direkten absoluten Dampfdruckmessungen zu vergleichen (s. Tabelle 2). Für diese ist der Logarithmus des mit $T^{1,178}$ multiplizierten Druckes p in die Figur

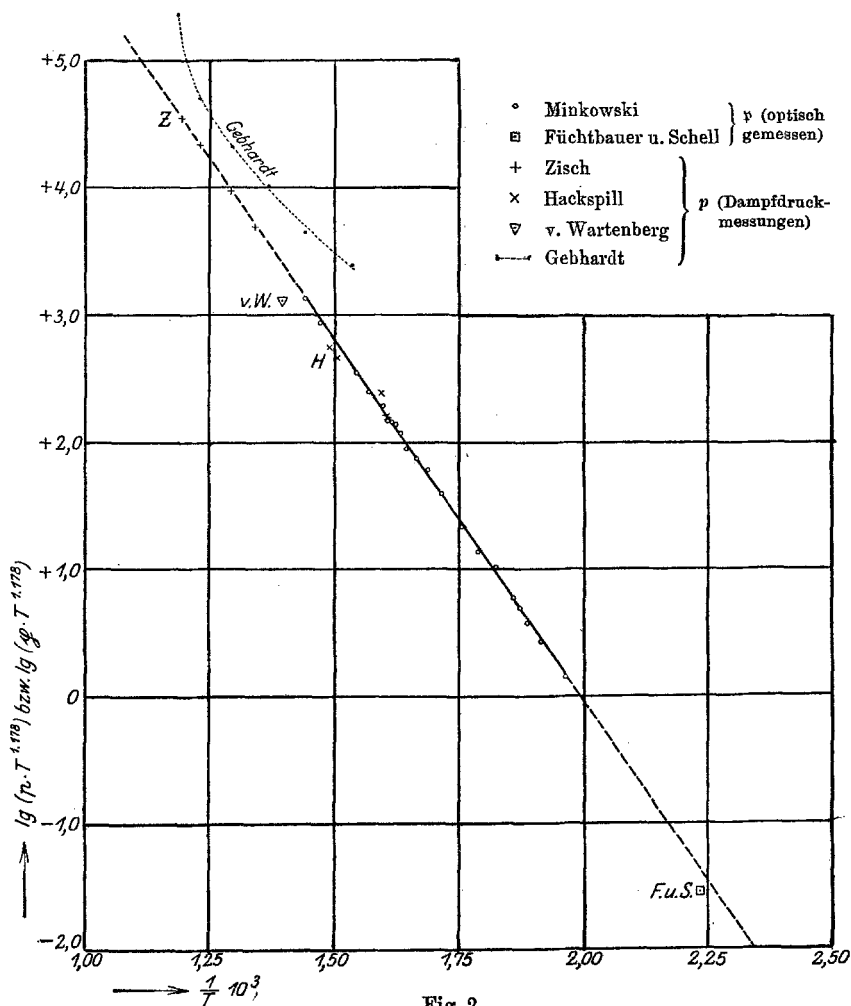


Fig. 2.

eingetragen. Die Werte von Hackspill¹⁾ schließen sich der Geraden nicht schlecht an und liegen ganz im untersuchten Temperaturbereich. Der eine Wert von v. Wartenberg²⁾ ist bei einer nur wenig höheren Temperatur (444°C) gemessen und liegt beträchtlich tiefer, als der

¹⁾ L. Hackspill, C. R. 154, 877, 1912.

²⁾ H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. 20, 443, 1914.

optisch gewonnenen Geraden entspricht. Die neuesten Dampfdruckmessungen des Natriums sind von Herrn W. Zisch kürzlich im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Haber nach der Strömungsmethode mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Wir möchten beiden Herren auch an dieser Stelle für die Erlaubnis danken, die Meßergebnisse hier vor ihrer anderweitigen Veröffentlichung zu benutzen. Diese Werte sind in der Figur durch Kreuze eingetragen und liegen mit überraschender Genauigkeit auf der verlängerten Geraden. Die Abweichungen betragen etwa 2 bis 3 Proz., die von Herrn Zisch angegebene Meßgenauigkeit ist 1 Proz. in *p*. Allerdings liegt das Temperaturintervall leider ein wenig höher (746 bis 838) als das der optischen Messungen¹⁾. Schließlich sind auch noch die bisher meist zitierten Dampfdruckmessungen von Gebhardt²⁾ eingetragen (und zwar die von ihm angegebenen Mittelwerte), die aber so wesentlich höher als alle anderen Messungen liegen, daß von ihrer Verwertung für das folgende ganz abgesehen werden soll. Übrigens zeigt die Angabe Gebhardts, daß er trotz wesentlich verstärkter Heizung mit Bunsenbrennern die Temperatur nicht über 580° C steigern konnte, das Vorhandensein unbekannter Fehlerquellen.

Der Vergleich der optischen Resultate mit denen von Hackspill und besonders mit denen von Zisch führt zu dem Schluß, daß

I. die bei den optischen Messungen auf Grund theoretischer Überlegungen angenommene Proportionalität von η mit der Molekühlzahl innerhalb der Meßfehler richtig ist, und daß

II. der bisher nur der Größenordnung nach bekannte Proportionalitätsfaktor x den Wert 1 hat.

Unter den Molekülen des Na-Dampfes befanden sich bei den optischen Messungen auch mehratomige, wie das oberhalb 400° C unvermeidliche Auftreten schwacher Absorptionsbanden im Rot und Gelb bewies. Die Träger dieser Banden sind nicht mit Sicherheit festgestellt, wahrscheinlich sind es Na-K-Moleküle. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß der Prozentsatz der mehratomigen Moleküle klein ist. Deshalb wird im folgenden so gerechnet, als ob alle Moleküle einatomig wären.

Auf Grund der oben gezogenen Folgerung I kann die Verdampfungswärme des Na berechnet werden:

¹⁾ Ein Versuch, diese zu noch höheren Temperaturen (723°) auszudehnen, scheiterte an der allzu schnellen Bräunung des Glases.

²⁾ A. Gebhardt, Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 186, 1905. Diss. Erlangen 1904.

Die von Herrn Zisch gemessenen Werte (vgl. Tabelle 2) genügen innerhalb der Meßfehler der Gleichung

$$\log p T^{1,178} = -\frac{26420}{4,571 \cdot T} + 11,435.$$

Die reduzierte Verdampfungswärme $l'_0 = 26420$ unterscheidet sich also von dem optisch gefundenen Wert 26005 nur um $1\frac{1}{2}$ Proz. Berechnet man die Konstanten der Dampfdruckgleichung im ganzen Temperaturbereich aus den optischen Messungen von Minkowski und den Dampfdruckmessungen von Zisch (mit fünffachem Gewicht), so erhält man

$$\log p T^{1,178} = -\frac{25950}{4,571 T} + 11,306.$$

Also hat die Verdampfungswärme im untersuchten Bereich von 540 bis 840 abs. den Wert $l = 25950 - 2,34 T$.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die spezifische Wärme im ganzen Temperaturintervall (510 bis 840° abs.) als konstant angenommen wurde. Für eine Berücksichtigung der sicher vorhandenen, vermutlich kleinen Änderung von \bar{C}_k mit der Temperatur fehlen vorläufig experimentelle Unterlagen. Die optischen Messungen lassen eine geringe Krümmung der Dampfdruckgeraden, die durch Variation von C_k entstehen würde, zu. Trotzdem ist die Reduktion auf den absoluten Nullpunkt mit ziemlicher Sicherheit möglich. Bezeichnet l_0 den so reduzierten Wert, Q_s die Schmelzwärme und T_s den Schmelzpunkt, so ist bekanntlich

$$l_0 = l'_0 + Q_s - \bar{C}_k T_s + \int_0^{T_s} C_k dT,$$

falls die spezifische Wärme des Dampfes im ganzen Intervall vom absoluten Nullpunkt an als konstant angesehen wird. Für Q_s ist der Wert 630 cal¹⁾, für T_s 371° abs. zu setzen. Die spezifische Wärme des Kondensats läßt sich, auf Grund der bis zu 50° abs. herab vorhandenen Messungen, bis zum Schmelzpunkt darstellen in der Form

$$C_k = f_{\text{Debye}}\left(\frac{\Theta}{T}\right) + 1,4 \cdot 10^{-4} T^{3/2},$$

wobei der Wert von Θ zwischen 155 und 170 liegt²⁾. Mit $\Theta = 160$ ergibt sich

$$\int_0^{T_s} C_k dT = 2021$$

und

$$l_{T=0} = 25,9 \text{ kcal}$$

¹⁾ M. E. Rengade, C. R. 156, 1897, 1913; Journ. chim. phys. 11, 832, 1913; E. H. Griffith und E. Griffith, Proc. Roy. Soc. (A) 90, 1914.

²⁾ Literatur und Diskussion vgl. unsere demnächst erscheinende Mitteilung über die chemische Konstante von Na und K.

mit einer Unsicherheit von etwa 2 Proz. Anderweitige Bestimmungen von l_0 liegen nicht vor. Aus den Gebhardtschen Messungen hat M. Born¹⁾ den Wert 20,3 berechnet; dagegen hat Weinberg aus der von de Forcrand abgeänderten Troutonschen Regel²⁾ den mit unserem nahe übereinstimmenden Wert 26,5 berechnet³⁾.

Die obige Folgerung II erlaubt eine Bestimmung der Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, wie nochmals betont werden soll, daß die Magnetorotation zu demselben \mathfrak{H} -Wert führt wie Absorptionsmessungen.

Die Übereinstimmung der direkten Messungen des Dampfdruckes p von Zisch mit den optischen Messungen der Größen $p = p \cdot x$ für $D_1 + D_2$ ergibt innerhalb einer Genauigkeit von 2 bis 3 Proz. $x = 1$ ⁴⁾. In der Sprache der Elektronentheorie bedeutet dies also, daß die Summe der Zahl der Dispersionselektronen von D_1 und D_2 gleich der Zahl der Na-Atome ist. Ihr Verhältnis ist nach den vorliegenden Messungen⁵⁾ 1:2,0. Quantentheoretisch entstehen die D -Linien durch Übergänge aus den Zuständen $2p_1 (D_2)$ bzw. $2p_2 (D_1)$ nach 1,5 s. Setzt man also den Ausdruck 1a) für D_2 gleich $\frac{2}{3} N_i$ (dabei ist $i = 1,5s$ und $k = 2p_1$), so folgt

$$b_{1,5s \rightarrow 2p_1} = \frac{2}{3} \frac{\pi e^2}{m h \nu} = 1,6 \cdot 10^{20};$$

ferner ergibt sich nach 1 b) und 1 c)

$$\frac{g_{1,5s}}{g_{2p_1}} \cdot \frac{1}{a_{2p_1}} = \frac{\tau}{2},$$

und

$$\frac{g_{1,5s}}{g_{2p_2}} \cdot \frac{1}{a_{2p_2}} = \tau.$$

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 21, 1919.

²⁾ De Forcrand, C. R. **156**, 1489, 1913.

³⁾ Vgl. A. v. Weinberg, diese ZS. **3**, 338, 1920, woselbst gezeigt wird, daß dieser Wert mit den chemischen Daten auf Grund der Bornschen Gittertheorie besser stimmt als der Wert 20,3.

⁴⁾ Der Vollständigkeit halber sei noch einmal darauf hingewiesen, daß eine allerdings kleine Extrapolation der geradlinigen Dampfdruckkurve erforderlich war. Der Wert von $\log(p \cdot T^{1,178})$, der sich aus dem von Füchtbauer u. Schell (Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913) aus Absorptionsmessungen bei 1740°C und 1700 mm Stickstoffdruck bestimmten Wert von \mathfrak{H} ergibt, ist in der Figur als \square eingetragen. Er weicht von der extrapolierten Geraden um etwa 40 Proz. ab. Als Ursache der Abweichung kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, worüber Untersuchungen im Gange sind.

⁵⁾ Vgl. Zusammenstellung bei R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 469, 1921.

Wegen der vermutlichen Ganzzahligkeit der statistischen Gewichte liegt es nahe, auf Grund dieser Ergebnisse $g_{2p_1} = 2g_{2p_2}$ zu setzen¹⁾. Dann folgt $a_{2p_1} = a_{2p_2} = a_{2p}$. Das Verhältnis der statistischen Gewichte $\frac{g_{2p}}{g_{1,5s}}$ ist höchstwahrscheinlich ebenfalls das Verhältnis κ zweier kleiner ganzen Zahlen, über deren Größe noch nichts bekannt ist. Also wird

$$\frac{1}{a_{2p}} = \kappa \cdot \tau.$$

Die nächstliegende Annahme ist $\kappa = 1$ oder 2, doch braucht κ keine ganze Zahl zu sein. Die Einfachheit der so gefundenen Beziehung zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit $2p \rightarrow 1,5s$ und der Abklingungszeit τ eines klassischen Resonators der Frequenz $\nu_{2p \rightarrow 1,5s}$ rührt daher, daß aus dem Resonanzzustand $2p$ nur der eine Übergang nach $1,5s$ möglich ist, so daß a_{2p} zugleich die gesamte Verweilzeit (mittlere Lebensdauer) des Atoms im Zustand $2p$ bedeutet²⁾.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Lummer für die weitgehende Überlassung der Mittel des Instituts auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

Breslau, Physikal. Institut der Universität, 9. Mai 1921.

¹⁾ Vgl. R. Ladenburg, a. a. O., Eine starke Stütze für diese Annahme ist die Tatsache, daß der Zeeman-Effekt an D_2 komplizierter als an D_1 ist. Jedoch ist es auch möglich, daß a_{2p_1} doppelt so groß wie a_{2p_2} ist und daß die statistischen Gewichte der zwei Zustände gleich sind.

²⁾ Vgl. R. Ladenburg, a. a. O. Wegen des durch das Korrespondenzprinzip bedingten Zusammenhanges zwischen mittlerer Lebensdauer und klassischer Abklingungszeit für Oszillatoren und Rotatoren vgl. Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919 und M. Planck, Strahlungstheorie, 4. Aufl. Leipzig 1921, S. 179.

Berichtigung

zu der Arbeit von E. M. v. Hornbostel, Eine Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen, diese Zeitschrift **6**, 29–34, 1921:

S. 34, Z. 15 v. o. lies 24 statt 22.
